

PCT/EP200 4 / 0 0 6 8 0 9



REC'D 0 2 SEP 2004	
WIPO	PCT

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività

Ufficio Italiano Brevetti e Marchi

Ufficio G2



BEST AVAILABLE COPY

**Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per:
INVENZIONE INDUSTRIALE N. MI2003A001289**

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
depositati con la domanda di brevetto sopra specificata, i cui dati
risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

8 6 10, 2004

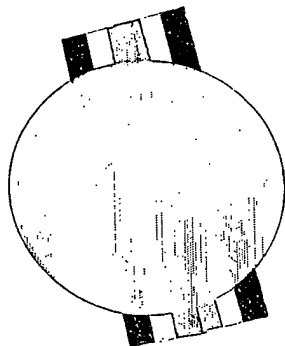
Roma, li.....

IL FUNZIONARIO

Giampietro Carlotta

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1 (a) OR (b)



AL MINISTERO DELLE ATTIVITÀ PRODUTTIVE

UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI - ROMA

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE. DEPOSITO RISERVE. ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO

MODULO A



A. RICHIEDENTE (I)

1) Denominazione CESI Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano Giacinto Motta S.p.A.Residenza MILANOcodice 00793580150

2) Denominazione

Residenza

codice

B. RAPPRESENTANTE DEL RICHIEDENTE PRESSO L'U.I.B.M.

cognome nome MITTLER Enrico e altri

cod. fiscale

denominazione studio di appartenenza

MITTLER & C. s.r.l.via Le Lombardia

n.

20

città

MILANO

cap

20131

(prov)

MI

C. DOMICILIO ELETTIVO destinatario

vedi sopra

via

n.

città

cap

(prov)

D. TITOLO

classe proposta (sez/cl/scd)

gruppo/sottogruppo

"Processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica e relativo impianto di realizzazione"

ANTICIPATA ACCESSIBILITÀ AL PUBBLICO:

SI ☐NO ☒

SE ISTANZA: DATA

N° PROTOCOLLO

E. INVENTORI DESIGNATI

cognome nome

cognome nome

1) ISIGON Fabio3) GRASSI Simona2) ISERVIDA Alberto

4)

F. PRIORITÀ

nazione o organizzazione

tipo di priorità

numero di domanda

data di deposito

allegato S/R

1)

2)

SCIOGLIMENTO RISERVE

Data

N° Protocollo

G. CENTRO ABILITATO DI RACCOLTA CULTURE DI MICROORGANISMI. denominazione

H. ANNOTAZIONI SPECIALI

DOCUMENTAZIONE ALLEGATA

N. es.

Doc. 1) 1 PROV n. pag. 19Doc. 2) 1 PROV n. tav. 07Doc. 3) 1 RISDoc. 4) 0 RISDoc. 5) 0 RISDoc. 6) 0 RISDoc. 7) 0

riassunto con disegno principale, descrizione e rivendicazioni (obbligatorio 1 esemplare)

disegno (obbligatorio se citato in descrizione, 1 esemplare)

lettera d'incarico, procura o riferimento procura generale

designazione inventore

documenti di priorità con traduzione in italiano

autorizzazione o atto di cessione

nominativo completo del richiedente

confronta singole priorità

8) Attestati di versamento, totale Euro 291,80 (duecentonovantuno/80)

obbligatorio

COMPILATO IL 24/06/2003

FIRMA DEL(I) RICHIEDENTE(I)

CESI Centro Elettrotecnico Sperimentale ItalianoCONTINUA SI/NO NOGiacinto Motta S.p.A.Dr. Ing. MITTLER Enrico

DEL PRESENTE ATTO SI RICHIEDE COPIA AUTENTICA SI/NO

SICAMERA DI COMMERCIO IND. ART. E AGR. DI MILANOMILANOcodice 115

VERBALE DI DEPOSITO

NUMERO DI DOMANDA

MI2003A 001289

Reg. A.

L'anno

DUEMILATRE

il giorno

VENTICINQUE

del mese di

GIUGNO

Il(I) richiedente(i) sopraddetto(i) ha(hanno) presentato a me sottoscritto la presente domanda di brevetto di

00 fogli aggiuntivi per la concessione del brevetto sopraportato.

I. ANNOTAZIONI VARIE DELL'UFFICIALE ROGANTE

Il richiedente

L'ufficiale rogante

RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

11/2003 A 001289 REG. A

DATA DI DEPOSITO

25.06.2003

NUMERO BREVETTO

DATA DI RILASCIO

/ /

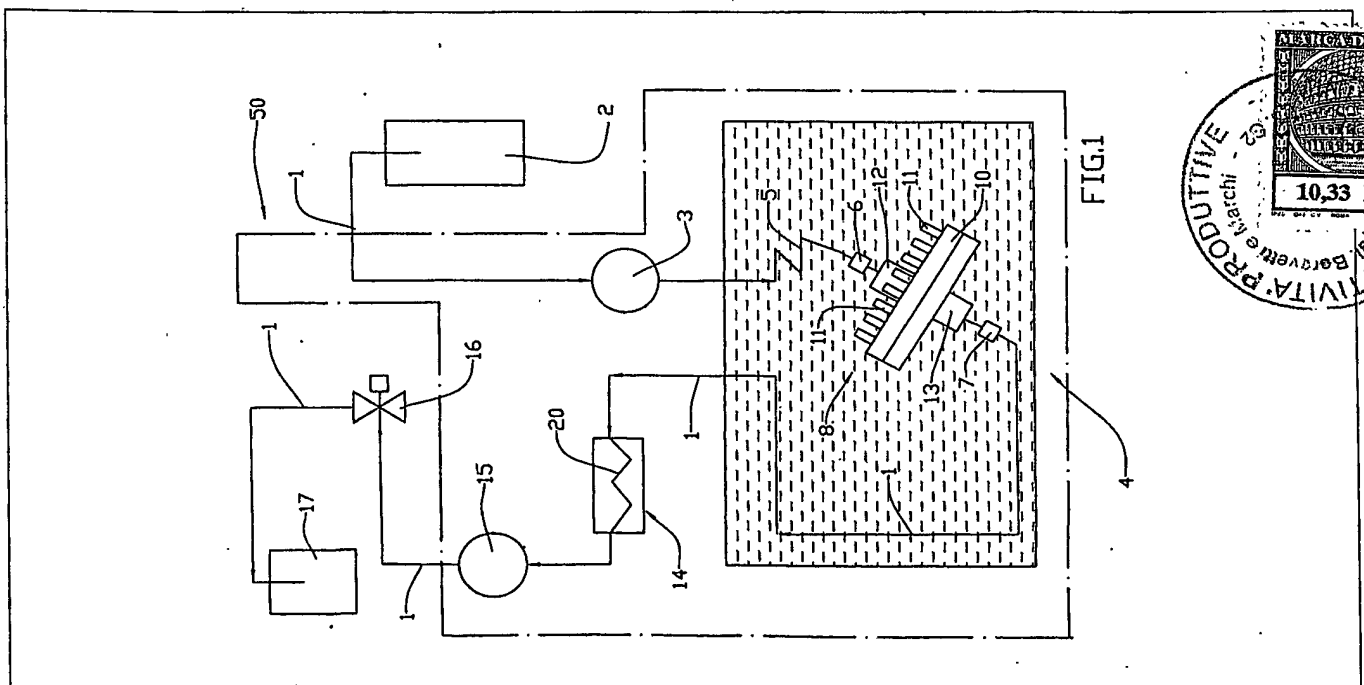
D. TITOLO

"Processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica e relativo impianto di realizzazione"

L. RIASSUNTO

E' descritto un processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica (Super Critical Water, SCW), che prevede il prelievo (3) di acqua da un serbatoio (2), la trasformazione (5) dell'acqua in acqua supercritica, la reazione dell'acqua supercritica con amianto o con materiale contenente amianto in un ambiente idoneo (8) mediante un processo di idrolisi, il raffreddamento (14) dell'acqua di scarico, il filtraggio (15) dell'acqua di scarico, la raccolta dell'acqua di scarico in un serbatoio (17). E' pure descritto un impianto per il trattamento di amianto e/o materiali contenenti amianto comprendente un serbatoio di acqua (2), una pompa di prelievo (3) associata a detto serbatoio (2), un forno (4) contenente un serpentino (5) alimentato da detta pompa di prelievo (3) per la trasformazione dell'acqua in acqua supercritica e un reattore (8) per la reazione dell'acqua supercritica con l'amianto e/o con il materiale contenente amianto, mezzi scambiatori di calore (14) per il raffreddamento dell'acqua di scarico da detto forno (4), e mezzi di filtraggio (15) dell'acqua posti all'uscita di detti mezzi scambiatori (14) e mezzi di raccolta (17) dell'acqua di scarico raffreddata e filtrata. (Fig.1).

M. DISEGNO



DESCRIZIONE

dell'invenzione industriale avente per titolo:

"Processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica e relativo impianto di realizzazione"

a nome: CESI Centro Elettrotecnico Sperimentale Italiano Giacinto Motta S.p.A.

* * * *

MI 2003A001289

La presente invenzione concerne un processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica e relativo impianto di realizzazione.

Sotto il nome amianto o asbesto sono raggruppati numerosi silicati idrati, di varia composizione chimica, a struttura microcristallina e d'aspetto fibroso. Essi si suddividono in due classi:

- ANFIBOLI (silicati idrati di calcio, ferro, sodio e magnesio) di cui fanno parte

CROCIDOLITE (o amianto blu)	$\text{Na}_2(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
AMOSITE (o amianto bruno) Nome commerciale dei minerali GRUNERITE e CUMMINGTONITE	$(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
ANTOFILLITE	$(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
ACTINOLITE	$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
TREMOLITE	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$

- SERPENTINO (silicati idrati di magnesio) di cui fa parte

CRISOTILO (o amianto bianco)	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$ o $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$
-------------------------------	--

Per anni, l'amianto è stato utilizzato in un'ampia gamma di applicazioni industriali per le sue caratteristiche peculiari quali il basso costo, la flessibilità, la fonoassorbenza, la resistenza al fuoco, al calore e agli attacchi chimici. Tra le applicazioni di maggiore rilievo possiamo menzionare: i materiali da costruzione, (il noto "Eternit" contiene il 15% di amianto nella forma crisotilo), i materiali utilizzati come coibente nelle carrozze ferroviarie e nelle navi, i rivestimenti delle condutture dell'acqua e dell'aria condizionata, i materiali antifrizione nelle guarnizioni dei freni negli autoveicoli e dei rotabili ferroviari, i filati per tessuti destinati a indumenti protettivi per il fuoco.

Con la normativa italiana i rifiuti contenenti amianto sono classificati come tossico-nocivi e risale al 1992 la legge che ne proibisce l'estrazione e l'importazione. A livello nazionale il loro ammontare è stimato a non meno di 15 milioni di tonnellate in quanto l'amianto è stato generalmente impiegato unitamente ad altro materiale.

Attualmente esiste un particolare interesse per le operazioni e i procedimenti finalizzati alla bonifica e/o eliminazione dell'amianto e dei prodotti che lo contengono. Gli interventi di bonifica, che prevedono la rimozione nonché la dismissione di qualsiasi prodotto contenente amianto che

abbia perso la sua destinazione d'uso, che sia stato abbandonato o sia destinato all'abbandono, producono Rifiuti Contenenti Amianto (RCA), che contengono una quantità di amianto variabile nell'intervallo (10 - 100)% su base ponderale.

Un problema comune ai processi di bonifica e/o di inertizzazione dei materiali RCA è quello associato all'efficacia di trasformazione dell'amianto in prodotti inerti e non pericolosi, cioè in materiali che non siano più assimilabili a fibre respirabili. Ai fini, infatti, della valutazione dell'amianto fibroso, la cui pericolosità è legata anche alla dispersione in aria, si intende qualsiasi oggetto solido allungato filamentoso o aghiforme con lunghezza pari o superiore a 5 μm , diametro inferiore a 3 μm e con un rapporto lunghezza/diametro uguale o maggiore a 3.

Il diametro di una fibra assume un'importanza basilare ai fini della sua respirabilità, mentre la lunghezza risulta poco significativa in quanto le fibre con lunghezza superiore ai 200 μm sono poco respirabili mentre le fibre corte vengono eliminate dalla clearance dei macrofagi.

Una recente disposizione di legge italiana (13/03/03) sancisce che:

- i rifiuti di amianto o di materiali contenenti amianto devono essere conferiti in discarica per rifiuti pericolosi, dedicata o dotata di cella dedicata, dove quindi subiscono un processo di incapsulamento in situ, (cioè nella cella della discarica).

- se i materiali RCA sono stati sottoposti a processi di trattamento, quali: stabilizzazione, incapsulamento, inglobamento, o trattamento chimico-fisico-termico, il decreto prevede la collocazione in discarica per rifiuti non pericolosi.

Tra i principali processi noti per il trattamento dei materiali RCA, solo le tecnologie chimico-fisiche (Yoshiro et al., U.S. Patent 3,941,184; Block, U.S. Patent 5,753,031; U.S. Patent 5,753,032; U.S. Patent 5,753,033; U.S. Patent 5,753,034; U.S. Patent 5,753,035; e Block et al., U.S. Patent 5,743,841) e termiche (Aspireco, brevetto europeo n. 0344563; brevetto italiano n. 20799-Mi/88) tendono a eliminare il potenziale rischio trasformando l'amianto in una fase cristallina non fibrosa e non tossica.

A causa degli elevati costi, la discarica è il processo di smaltimento più comune, sebbene sia il meno efficace poichè non elimina il problema amianto, dato che la sua potenziale pericolosità rimane inalterata.

Negli ultimi anni, sono stati proposti metodi di trasformazione dell'amianto filamentoso (crisotilo e amosite) in materiali inerti (US Patent 5,743,841) tramite un'inertizzazione dell'amianto per attacco chimico a bassa temperatura e pressione. Il procedimento si basa su un attacco chimico per via acida utilizzando una miscela di un acido forte e di una specie capace di generare fluoro nel sistema. L'acido avrebbe il compito di demolire la struttura dell'amianto idrolizzando i gruppi MgO, mentre il fluoro dovrebbe aggredire la componente "silicato" della struttura dell'amianto.

L'interesse per questi trattamenti sta nel fatto che sono facilmente applicabili in situ direttamente sui manufatti contenenti amianto (per esempio, tubazioni rivestite con isolanti a base di amianto, la cui percentuale è dell'ordine del 12%), e quindi non si ha un problema di trasporto di materiale pericoloso.

Gli svantaggi di questi metodi di trattamento possono essere così riassunti:



- l'impiego di un reagente pericoloso, l'acido fluoridrico, che richiede l'adozione di adeguate misure di prevenzione e di sicurezza;

- la trasformazione richiede tempi lunghi. Infatti, la cinetica del processo di inertizzazione per attacco chimico dipende da due fattori critici:

1. la velocità di penetrazione (imbibizione) della soluzione acquosa all'interno del manufatto contenente amianto;
2. le caratteristiche di bagnabilità del manufatto contenente amianto.

Questi due fattori critici fanno sì che i tempi richiesti per l'inertizzazione siano dell'ordine dei giorni. Infatti, come riportato nel brevetto di Block (U.S. Patent n. 5,743,841) partendo da un rapporto acido/crisotilo (miscela cementizia con contenuto di crisotilo del 11.7%) di 1,5:1, il processo è fondamentalmente completato dopo due giorni di trattamento; in particolare Block riporta che dalle analisi XRD (X-Ray Diffraction) risulta che il crisotilo residuo dopo un giorno è lo 0.5%, per ridursi a 0.1% dopo 4 giorni; il trattamento è, sostanzialmente, un trattamento superficiale, per i problemi di penetrazione della soluzione acquosa acida entro il materiale poroso da trattare.

Scopo della presente invenzione è quello di mettere a punto un procedimento di trattamento ed un relativo impianto che siano economicamente vantaggiosi e che consentano l'inertizzazione di amianto e/o di materiali contenenti amianto e l'eliminazione dei problemi associati al processo di penetrazione (imbibizione) utilizzando un ambiente supercritico anche ossidante (acqua supercritica, ASC).

In accordo con la presente invenzione tale scopo è raggiunto tramite un

processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica (Super Critical Water, SCW) caratterizzato dal fatto di prevedere i seguenti passi:

- prelievo di acqua da un serbatoio;
- trasformazione dell'acqua in acqua supercritica;
- reazione dell'acqua supercritica con l'amianto e/o con il materiale contenente amianto in un ambiente idoneo mediante un processo di idrolisi;
- raffreddamento dell'acqua di scarico;
- filtraggio dell'acqua di scarico;
- raccolta dell'acqua di scarico in un serbatoio.

In accordo con la presente invenzione tale scopo è inoltre raggiunto per mezzo di un impianto per il trattamento di amianto e/o materiali contenenti amianto caratterizzato dal fatto di comprendere un serbatoio di acqua, una pompa di prelievo associata a detto serbatoio, un forno contenente un serpentino alimentato da detta pompa di prelievo per la trasformazione dell'acqua in acqua supercritica e un reattore per la reazione dell'acqua supercritica con l'amianto e/o con il materiale contenente amianto, mezzi scambiatori di calore per il raffreddamento dell'acqua di scarico di detto reattore, mezzi di filtraggio dell'acqua posti all'uscita di detti mezzi scambiatori e mezzi di raccolta dell'acqua di scarico raffreddata e filtrata.

Le condizioni operative sono preferibilmente le seguenti:

- $400^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$;
- $22.11 \text{ MPa} < P < 28 \text{ MPa}$.;
- tempo di idrolisi < 24 ore.

I vantaggi ambientali, energetici e produttivi che si avrebbero con il

nuovo trattamento idrotermico di amianto o di materiali contenenti amianto in acqua supercritica sono plurimi e indubbi.

Il processo idrotermico di idrolisi può rappresentare una soluzione di smaltimento economica e definitiva in quanto, rispetto a processi termici noti, presenta un maggiore potenziale nella riduzione dei costi di trattamento per le "basse" temperature di lavoro e la possibilità di attuare un efficace recupero energetico nel processo. I vantaggi e i benefici possono quindi essere riassunti come segue:

- le migliori proprietà solventi dell'acqua in condizioni supercritiche migliorano le caratteristiche di bagnabilità dei materiali solidi di amianto o contenenti amianto accelerando i processi di penetrazione del fluido "reagente". Tutto ciò si traduce un aumento marcato della cinetica del processo di inertizzazione;
- il procedimento di trattamento consente di lavorare in un ambiente confinato, riducendo al minimo il rilascio di emissioni nell'ambiente. È un processo a emissione zero;
- rispetto ad altri processi basati sull'attacco chimico, l'assenza di reagenti chimici o altre sostanze ad elevato impatto ambientale (per esempio, acidi forti e acido fluoridrico) rende il processo particolarmente vantaggioso sia dal punto di vista della sicurezza di esercizio sia dal punto di vista dell'impatto ambientale. È un processo ecosostenibile;
- il processo è caratterizzato da bassi consumi energetici in quanto si può realizzare un efficiente recupero energetico;
- l'ambiente di lavoro non particolarmente aggressivo dal punto di vista chimico pone minori vincoli sulla scelta dei materiali da costruzione

dell'impianto contribuendo, quindi, alla riduzione dei costi fissi di impianto;

- la completa inertizzazione di amianto e di rifiuti RCA;
- la maggior flessibilità di esercizio del processo;
- la significativa riduzione del volume del rifiuto sia esso amianto o materiale RCA;

• la possibilità di inertizzare in modo definitivo con un unico processo sia amianto sia materiali RCA, ottenendo un prodotto inerte con un certo valore di mercato: la forsterite.

Il processo innovativo oggetto della presente invenzione prevede di operare a temperature relativamente basse (400-750°C) contro i 900°C e oltre dei trattamenti termici tradizionali, a pressioni relativamente alte (22 - 28 MPa).

Il tempo di idrolisi, e quindi la durata del processo di trasformazione, per ottenere un prodotto finale senza alcun residuo tossico-nocivo è inferiore alle 24 a seconda delle condizioni operative scelte. Questo è un tempo relativamente breve se paragonato ai tempi di contatto proposti da altri processi di inertizzazione alternativi (sia termici sia chimici) che prevedono oltre le 24 ore di lavoro.

Un altro punto di forza dell'invenzione è il fatto che, a differenza di altri trattamenti chimici, il processo idrotermico di idrolisi in acqua supercritica non richiede l'impiego di alcun reagente chimico o sostanza con un elevato impatto ambientale. Infatti, l'acqua o l'acqua ossigenata rappresenta l'unico "reagente" necessario per il procedimento di inertizzazione.

Il processo presenta il grosso vantaggio di contenere ed evitare le dispersioni dei materiali trattati (amianto o RCA) nell'ambiente. Essendo



molto compatto, il processo può essere realizzato sia come impianto fisso sia come impianto mobile; in questo ultimo caso si avrebbe il vantaggio di non dover trasportare i rifiuti pericolosi ma si potrebbe realizzare l'inertizzazione direttamente in situ.

I vantaggi energetici che si hanno utilizzando acqua supercritica sono enormi, in quanto è possibile prevedere nel processo un efficiente recupero termico che consenta un marcato abbattimento dei costi di esercizio.

Rispetto al livello di rumorosità di un normale processo termico con un forno convenzionale, grazie all'assenza dei bruciatori e dei ventilatori dell'aria comburente, le emissioni sonore sono quasi totalmente assenti.

Un altro punto di forza del processo di inertizzazione proposto è la possibilità di risolvere in modo definitivo, sicuro e non provvisorio lo smaltimento di amianto e di rifiuti RCA, a differenza di quello che si ottiene invece per conferimento in discarica. Inoltre, la possibilità di evitare lo smaltimento in discarica eviterebbe la costruzione di nuove discariche speciali sempre più difficili da realizzare con un conseguente risparmio sui costi collettivi.

La validità e l'efficienza del nuovo processo è stata dimostrata, per la prima volta, anche per rifiuti RCA con elevate concentrazioni di amianto (coperta ignifuga di amianto-crisotilo). Poiché il processo è molto semplice può essere applicabile industrialmente con quantitativi massivi significativi di RCA.

Queste ed altre caratteristiche della presente invenzione saranno rese maggiormente evidenti dalla seguente descrizione dettagliata di un suo esempio di realizzazione pratica illustrato a titolo non limitativo negli uniti

disegni, in cui:

la figura 1 mostra lo schema di un impianto secondo la presente invenzione;

la figura 2 mostra un'immagine realizzata con tecnica SEM (Scanning Electron Microscopy) di un campione di amianto contenente crisotilo fibroso;

la figura 3 mostra uno spettro realizzato con tecnica EDS (Energy Dispersive Spectrum) del campione di amianto di figura 2;

la figura 4 mostra un'immagine ingrandita (50x) con tecnica SEM del campione di amianto prima del trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 5 mostra un'immagine ingrandita (50x) con tecnica SEM del campione di amianto di figura 4 dopo il trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 6 mostra un'immagine ingrandita (2000x) con tecnica SEM del campione di amianto prima del trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 7 mostra un'immagine ingrandita (2000x) con tecnica SEM del campione di amianto di figura 4 dopo il trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 8 mostra un'immagine ingrandita (3000x) con tecnica SEM del campione di amianto prima del trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 9 mostra un'immagine ingrandita (3000x) con tecnica SEM del campione di amianto di figura 4 dopo il trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 10 mostra uno spettro realizzato con tecnica EDS del campione di amianto di figura 4 dopo il trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

la figura 11 mostra uno spettro realizzato con tecnica XRD (X-Ray Diffraction) del campione di amianto prima del trattamento idrotermico secondo la presente invenzione;

figura 12 mostra uno spettro realizzato con tecnica XRD del campione di amianto dopo il trattamento idrotermico secondo la presente invenzione.

Un impianto per un trattamento idrotermico di materiali contenenti amianto (figura 1) comprende condotti 1 ed un serbatoio 2 contenente acqua distillata, la quale viene da qui prelevata mediante una pompa 3 e mandata in un forno elettrico 4 a letto fluidizzato.

Detto forno elettrico 4 contiene una parte dei condotti 1, una serpentina 5 di preriscaldamento e sensori di controllo 6-7 a monte e a valle di un reattore estraibile (autoclave) 8, che è costituito due corpi cilindrici 10 tenuti uniti, lungo il bordo esterno, tramite bulloni 11 e centralmente una bocca di ingresso cilindrica 12. Nella parte inferiore del corpo 10 si trova una bocca di uscita cilindrica 13.

A valle del forno elettrico 4 ci sono uno scambiatore di raffreddamento 14 con una serpentina 20, un filtro 15 ed una valvola di regolazione 16, che regola la pressione dell'acqua che, al termine del processo idrotermico secondo la presente invenzione, finisce in un serbatoio di raccolta 17.

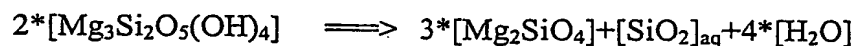
Tutti i suddetti componenti dell'impianto, fatta eccezione per i serbatoi 2 e 17 e la valvola 16, sono preferibilmente inseriti in un ambiente confinato chiuso 50, in modo da ridurre al minimo il rilascio di emissioni nell'ambiente.

Nel funzionamento, che può avvenire sia in modalità continua che in modalità discontinua o anche "semi-batch" (ossia con acqua in modalità continua e materiale solido in modalità discontinua), la pompa 3 preleva dal serbatoio 2 acqua distillata e la manda nel forno elettrico 4 attraverso condotti 1. Tramite la serpentina di preriscaldamento 5 l'acqua viene portata in condizioni supercritiche ($T=680^{\circ}\text{C}$ circa, $P = 27\text{MPa}$) rilevate dal sensore 6. La pressione è regolata attraverso la valvola 16.

L'acqua in condizioni supercritiche entra attraverso la bocca 12 nel reattore 8 caricato con amianto o materiale RCA.

Detta acqua supercritica, a contatto con l'amianto o il materiale RCA per 3 ore, penetra nei fasci intrecciati dell'amianto (figure 2, 4, 6 e 8), determina un processo di idrolisi che separa le fibre l'una dall'altra, impoverisce il crisotilo di silicio (SiO_2), che passa in soluzione, e modifica la struttura con morfologia fibrosa in cristalli di forsterite (figure 5, 7 e 9).

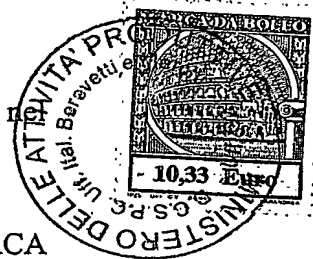
La reazione che avviene può essere rappresentata dalla seguente stechiometria:



Terminata la reazione l'acqua supercritica esce dal reattore 8 e dal forno 4 per andare a raffreddarsi fino a temperatura ambiente nello scambiatore 14.

Grazie al filtro 15 eventuali materiali solidi (amianto o RCA) trascinati vengono trattenuti, cosicchè l'acqua finisce nel serbatoio di raccolta 17 semplicemente arricchita di SiO_2 ed altri sali, ad esempio MgO .

Nel seguito, come prova dell'efficacia dell'invenzione, si riportano i risultati relativi ad una prova condotta nelle seguenti condizioni operative:



- la portata della soluzione entrante è stata fissata a 7.5 cc/min;
- sono stati utilizzati 0,15 gr di crisotilo puro (campione di una coperta ignifuga);
- la temperatura del forno 4 è stata regolata in modo tale da garantire una temperatura di esercizio dell'autoclave 8 di 680°C;
- la valvola micrometrica 16 è stata regolata per garantire una pressione di esercizio di 27 MPa;
- la prova è stata condotta impiegando un tempo di idrolisi di 3 ore.

La morfologia dei corpi fibrosi è stata caratterizzata utilizzando la tecnica SEM che, per l'elevato potere risolutivo, consente di rilevare anche le fibre di dimensioni più ridotte. E' stata anche eseguita l'analisi chimica (quali/quantitativa) degli elementi utilizzando una microsonda a raggi X. L'analisi del solido residuo è stata eseguita mediante diffrazione RX. La soluzione acquosa raccolta in uscita dal reattore è stata analizzata con la tecnica ICP al plasma.

Il solido estratto dal reattore dopo il trattamento idrotermico di idrolisi in acqua supercritica è stato pesato riscontrando una perdita in peso pari al 25%. Le analisi fatte sulla cartuccia filtrante hanno rivelato la totale assenza di materiale solido, questo prova che la perdita in peso riscontrata è dovuta al processo di idrolisi. Il solido raccolto dall'autoclave 8 è stato caratterizzato con le tecniche SEM, EDS e XRD.

La Figura 2 riporta un'immagine SEM, mentre la figura 3 mostra il relativo spettro EDS del campione di crisotilo originario.

Nelle figure successive sono riportate le foto SEM a diversi

ingrandimenti, 50x (figure 4-5), 2000x (figure 6-7) e 3000x (figure 8-9), del campione di amianto prima (figure 4, 6 e 8) e dopo il trattamento idrotermico di idrolisi in acqua supercritica (figure 5, 7 e 9).

Le foto SEM realizzate alle più alte risoluzioni (2000-3000x) del campione trattato (Figura 7 e 9) dimostrano che, per effetto del trattamento, la morfologia fibrosa-aghiforme con lunghezza pari o superiore a 5 μm e diametro inferiore a 3 μm , responsabile della tossicità del materiale originario, si è completamente trasformata. Infatti, nel solido non è più visibile alcuna fibra e quindi si può concludere che il processo idrotermico di idrolisi in acqua supercritica ha consentito di trasformare l'amianto fibroso originario in una fase non fibrosa e non tossica. Sul solido è stata eseguita l'analisi EDS, riportata in figura 10. I rapporti tra l'altezza dei picchi del Mg e quelli del Si sono significativamente diversi prima (figura 3) e dopo il trattamento (figura 10). Prima del trattamento il rapporto delle altezze Mg/Si è pari a 1,3, questo significa che l'altezza del picco del Mg nel crisotilo è appena superiore a quella del picco del Si; mentre nello spettro del campione trattato il medesimo rapporto vale 2,1; questo significa che lo spettro di figura 10 non è quello rappresentativo del crisotilo. Questa conclusione è anche supportata dal fatto che lo spettro di figura 10 indica la completa assenza di ferro, altro elemento chimico caratteristico, anche se presente in piccola concentrazione, del crisotilo.

Dopo il trattamento sono state condotte analisi diffrattometriche RX per evidenziare la presenza di sostanze cristalline e la loro natura. Nelle figure 11 e 12 sono riportati i due spettri del campione prima (figura 11) e dopo il trattamento (figura 12). Entrambi gli spettri rivelano che all'interno del

materiale solido si ha una fase monocristallina. Mentre lo spettro di figura 11 è quello caratteristico del crisotilo, quello di figura 12 è caratteristico della forsterite.

Nel campione idrolizzato con acqua supercritica e analizzato con la tecnica XRD non è stata rilevata la presenza di crisotilo, che, se presente, lo era in concentrazioni che sono inferiori al limite di rilevabilità dello strumento. La totale assenza di fibre, che dimostra l'efficacia dell'innovativo trattamento proposto, è stata dimostrata dal SEM che, anche alle maggiori risoluzioni non ha evidenziato la presenza di solido fibroso.

Per rendere più efficace ed attraente il processo, l'amianto e/o il materiale contenente amianto può essere pretrattato a umido. In particolare detto amianto e/o materiale contenente amianto può essere sminuzzato e macinato in presenza di acqua, con o senza additivazione, fino ad una pastosità prestabilita (per esempio dal 20% al 30% di parte solida), quindi lo si carica nel reattore.

In questo modo si evitano dispersioni di fibre di amianto nell'ambiente di lavoro e si evita l'inconveniente di lavorare con materiale anidro o comunque con umidità inferiore al 10-20%, condizioni tipiche dei trattamenti termici dei materiali RCA.

Per trattare materiali contenenti amianto con matrice organica si può operare in un ambiente ossidante di acqua supercritica.

Si noti infine che il processo e l'impianto sopra descritti in relazione all'amianto e a materiali contenenti amianto devono essere ritenuti concettualmente validi ed applicabili anche per qualsiasi altro materiale di caratteristiche assimilabili, in particolare per l'inertizzazione di qualsiasi

materiale potenzialmente pericoloso a morfologia fibrosa.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per il trattamento idrotermico di amianto e/o materiali contenenti amianto in acqua supercritica (Super Critical Water, SCW) caratterizzato dal fatto di prevedere in successione i seguenti passi:

- prelievo (3) di acqua da un serbatoio (2);
- trasformazione (5) dell'acqua in acqua supercritica;
- reazione dell'acqua supercritica con l'amianto e/o con il materiale contenente amianto in un ambiente idoneo (8) mediante un processo di idrolisi;
- raffreddamento (14) dell'acqua di scarico;
- filtraggio (15) dell'acqua di scarico;
- raccolta dell'acqua di scarico in un serbatoio (17).

2. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta acqua è distillata.

3. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che detta acqua è ossigenata.

4. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere realizzato in ambiente confinato.

5. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere eseguito in modalità continua.

6. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere eseguito in modalità discontinua.

7. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di essere eseguito in modalità semi-batch, ossia con acqua in modalità continua e



materiale solido in modalità discontinua.

8. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di operare nelle seguenti condizioni di temperatura T, pressione P e tempo di idrolisi:

- $400^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$;
- $22.11 \text{ MPa} < P < 28 \text{ MPa}$.;
- tempo di idrolisi < 24 ore.

9. Processo secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che, prima della reazione con l'acqua supercritica, l'amianto e/o il materiale contenente amianto subisce un pretrattamento a umido.

10. Processo secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto pretrattamento a umido prevede lo sminuzzamento e la macinazione dell'amianto e/o del materiale contenente amianto in presenza d'acqua.

11. Processo secondo la rivendicazione 9, caratterizzato dal fatto che detto pretrattamento avviene con additivi.

12. Impianto per il trattamento di amianto e/o materiali contenenti amianto caratterizzato dal fatto di comprendere un serbatoio di acqua (2), una pompa di prelievo (3) associata a detto serbatoio (2), un forno (4) contenente un serpentino (5) alimentato da detta pompa di prelievo (3) per la trasformazione dell'acqua in acqua supercritica e un reattore (8) per la reazione dell'acqua supercritica con l'amianto e/o con il materiale contenente amianto, mezzi scambiatori di calore (14) per il raffreddamento dell'acqua di scarico di detto reattore (8), e mezzi di filtraggio (15) dell'acqua posti all'uscita di detti mezzi scambiatori (14) e mezzi di raccolta (17) dell'acqua di scarico raffreddata e filtrata.

13. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detta acqua è distillata.

14. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detta acqua è ossigenata.

15. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che si trova in un ambiente confinato.

16. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che il reattore (8) è fatto funzionare con i seguenti valori di temperatura T, di pressione P e tempo di idrolisi:

- $400^{\circ}\text{C} < T < 750^{\circ}\text{C}$;
- $22.11 \text{ MPa} < P < 28 \text{ MPa}$;
- tempo di idrolisi < 24 ore.

17. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che il forno (4) è elettrico.

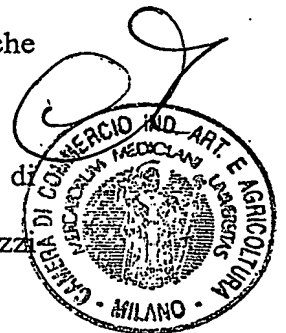
18. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto forno (4) è a letto fluidizzato.

19. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto reattore (8) è un'autoclave.

20. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto reattore (8) è estraibile dal forno (4).

21. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto che detto scambiatore (14) sono a serpentino.

22. Impianto secondo la rivendicazione 12, caratterizzato dal fatto di comprendere una valvola di regolazione (16) inserita a valle di detti mezzi scambiatori di calore (14).



Dr. Ing. Enrico MITTLER

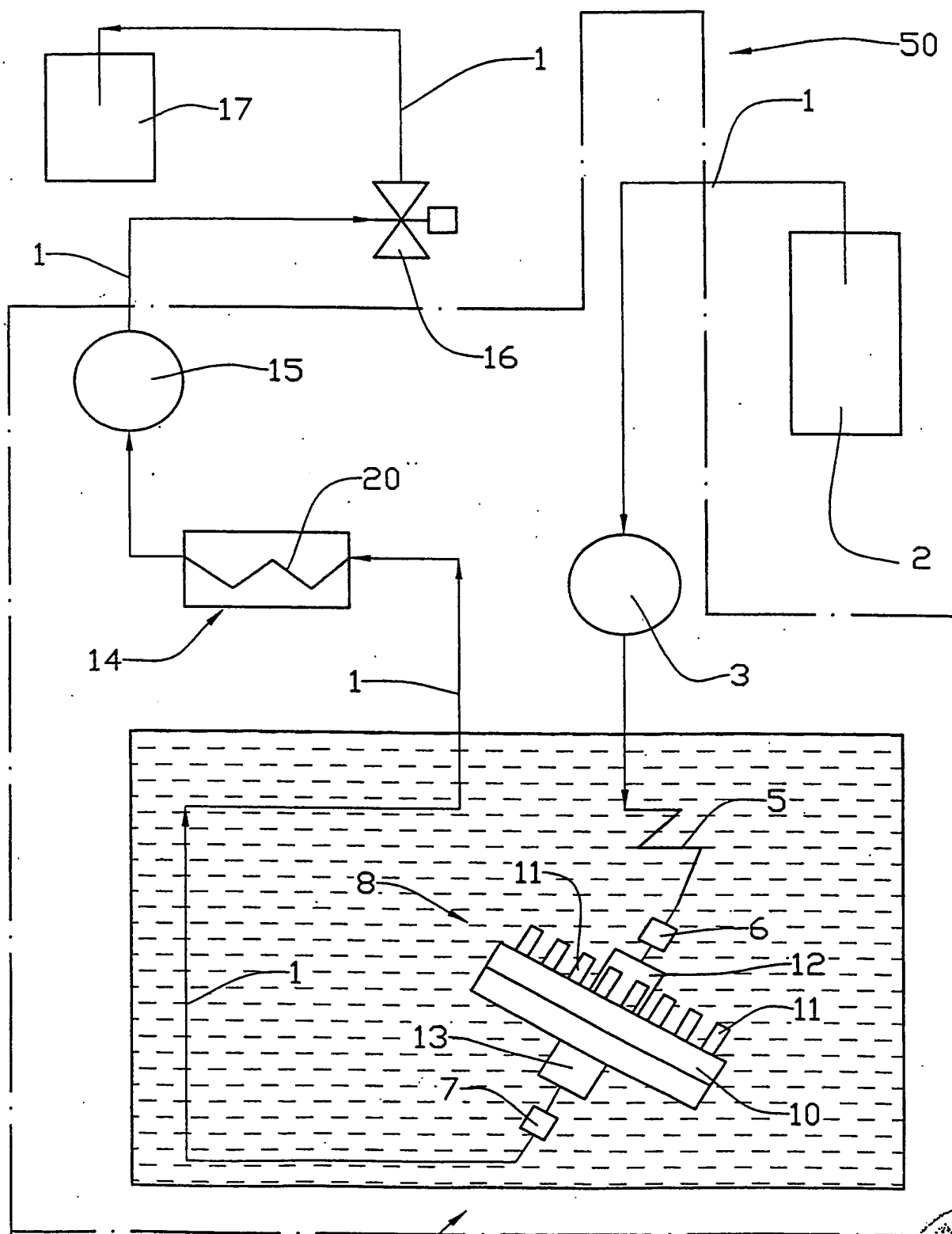
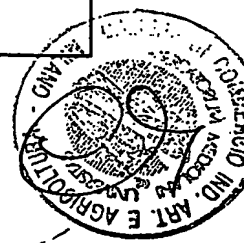


FIG. 1

MI 2003 001289



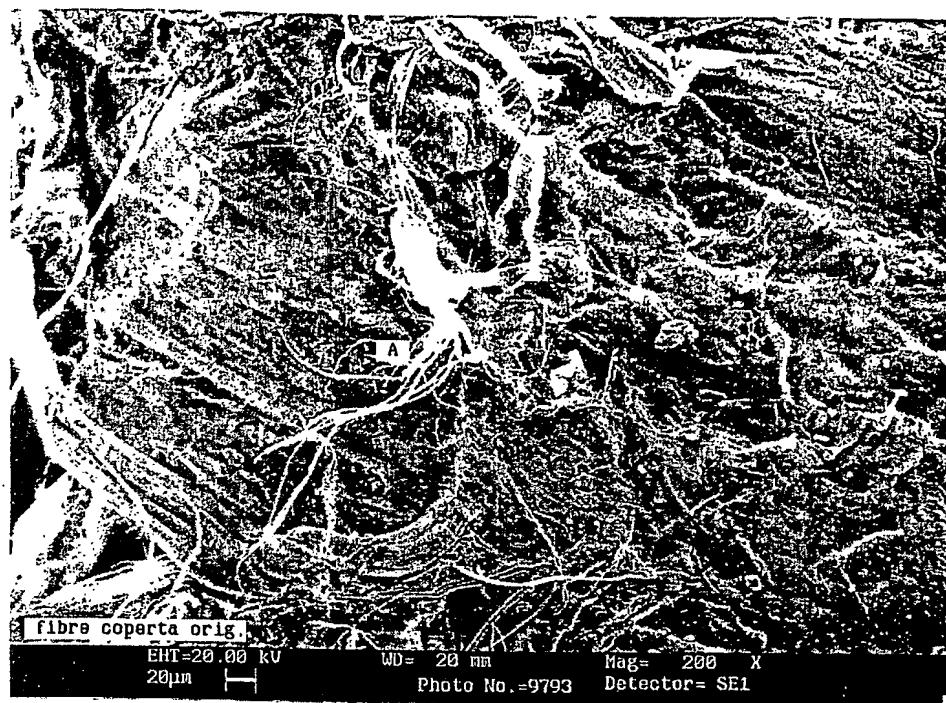
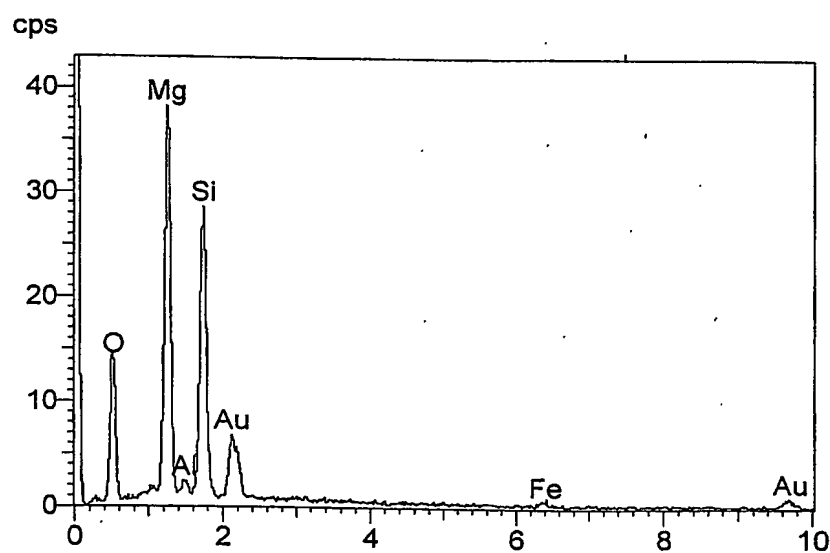
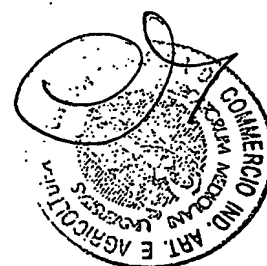


FIG.2



MI 2003 001289

FIG.3



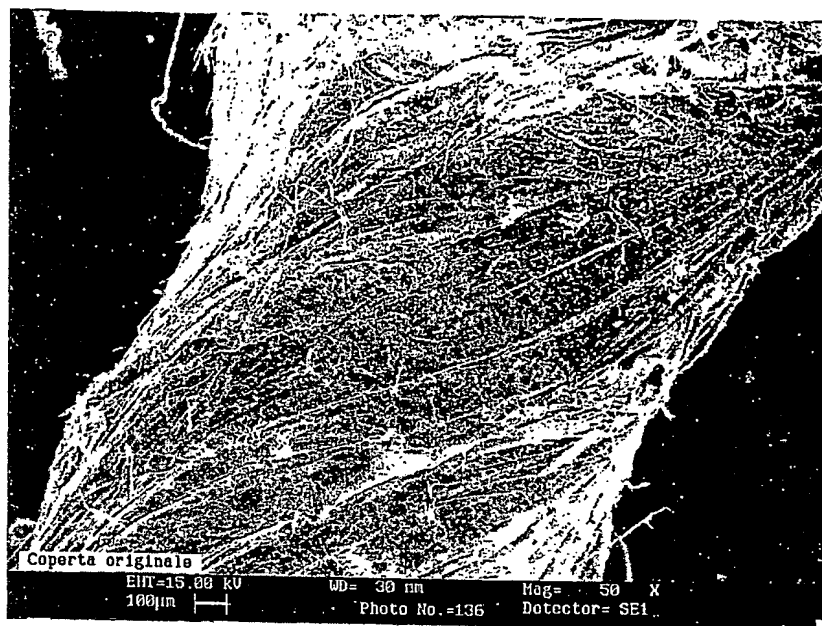


FIG.4



MI 2003/001289

FIG.5



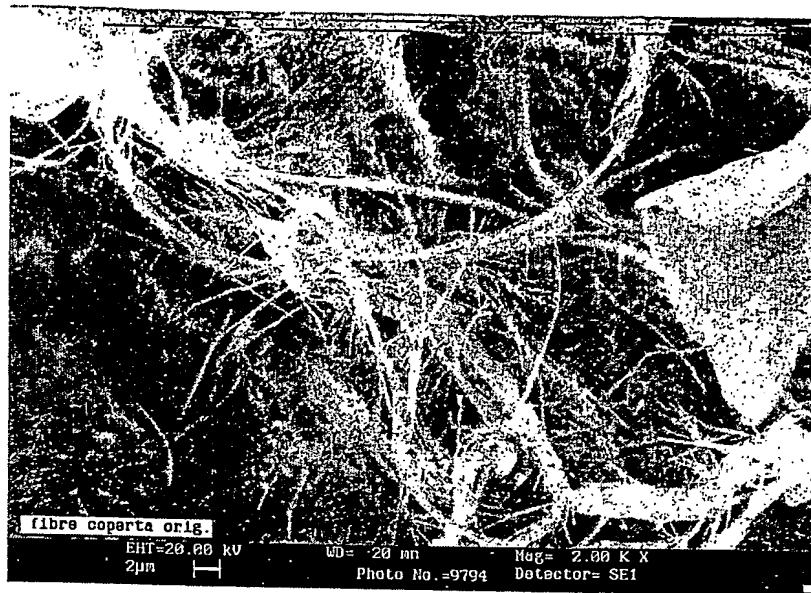
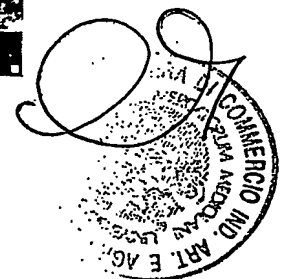


FIG.6



MI 2003A001289 FIG.7



Dr. Ing. E. ...



FIG.8

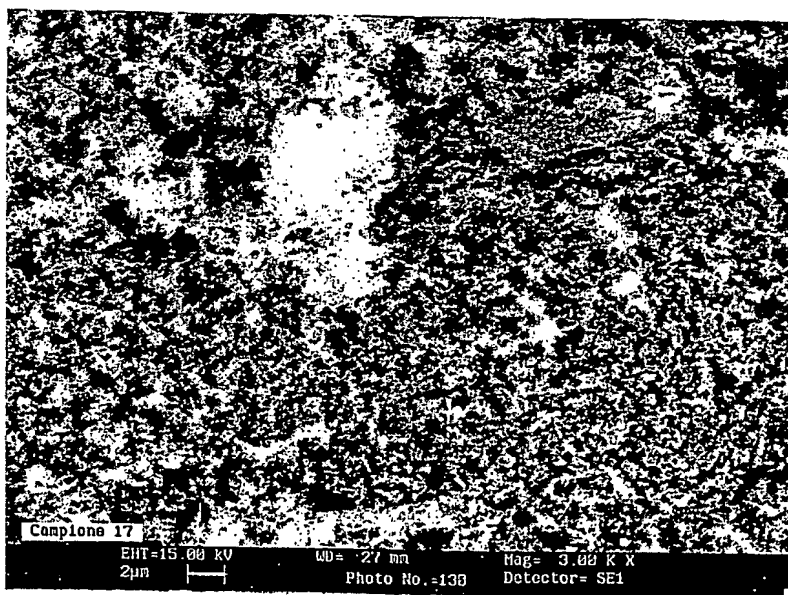
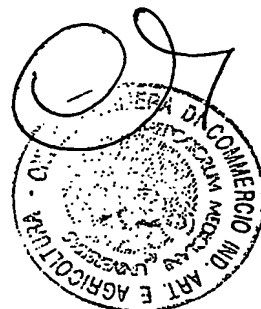


FIG.9

MI 2003A001289



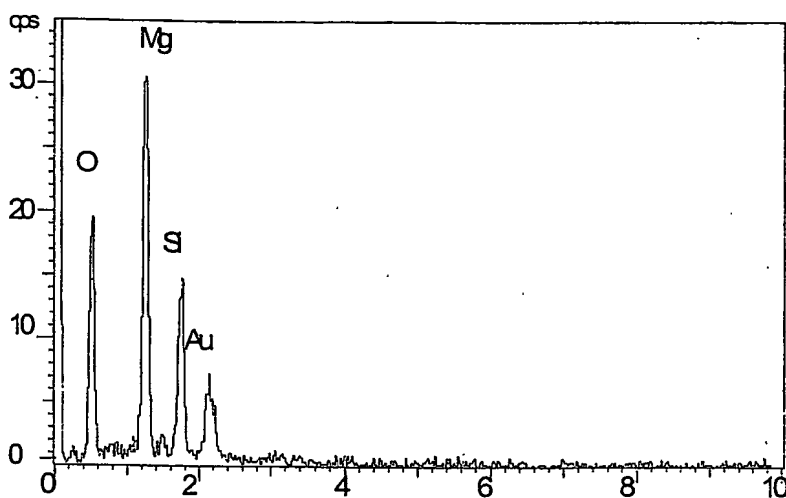
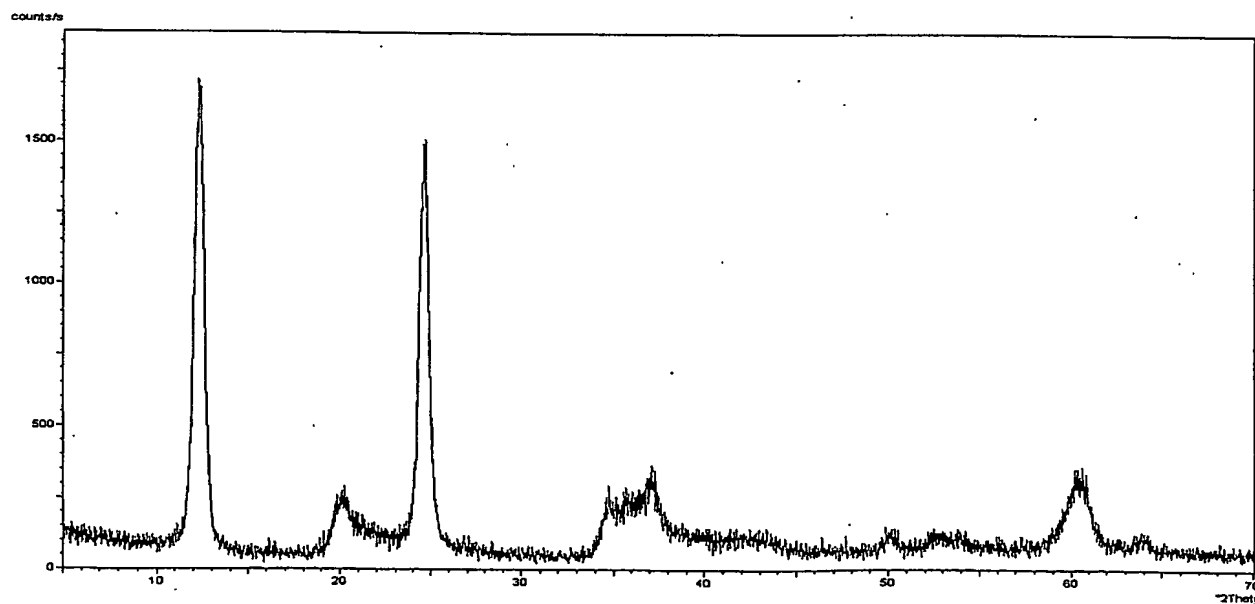
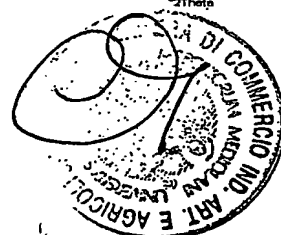


FIG.10



MI 003A001289

FIG.11



Dr Inn Enrico RATTI EG

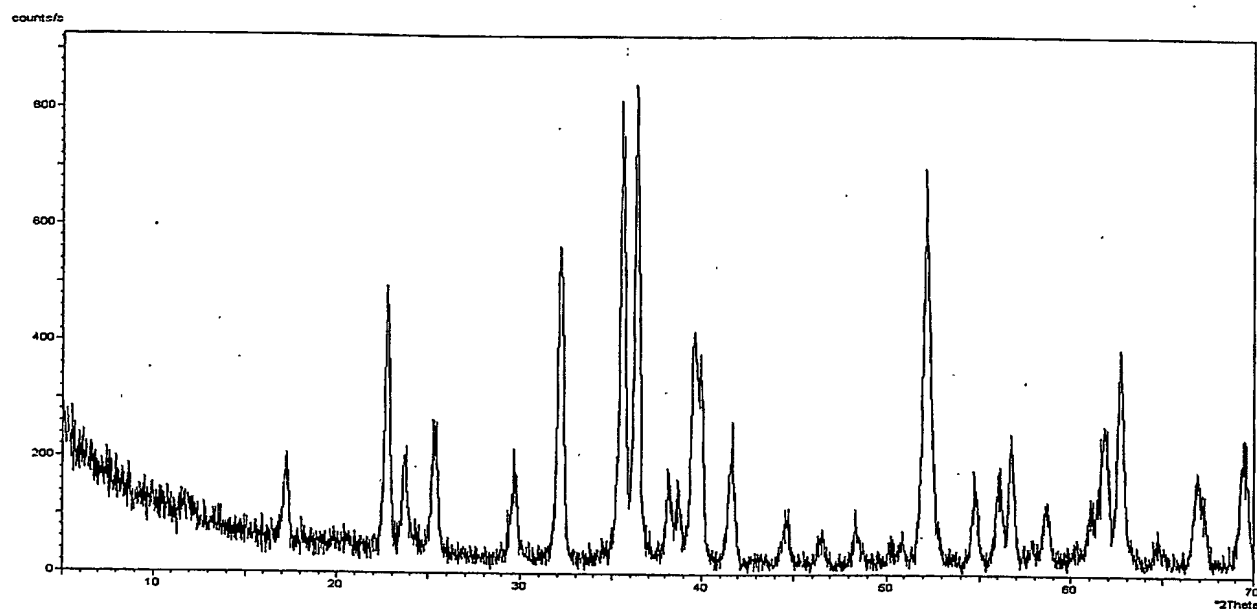
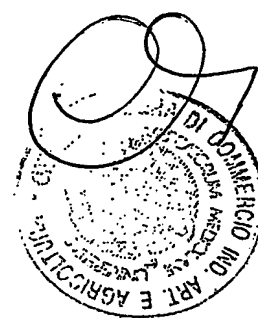


FIG.12

MI 2003A001289



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.